

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-349314

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/16		A 7244-5G		
C 0 3 C 8/22				
H 0 1 G 4/12	3 6 1			
H 0 5 K 1/09		Z 6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-160447	(71) 出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月3日	(72) 発明者	大谷 明 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72) 発明者	狩野 東彦 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72) 発明者	虫本 修二 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(74) 代理人	弁理士 西澤 均

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト

(57) 【要約】

【目的】 メッキ液に対する耐性が大きく、特性の劣化を防止することが可能で、信頼性の高い外部電極を形成することが可能な導電性ペーストを提供する。

【構成】 導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなるセラミック電子部品の外部電極形成用の導電性ペーストにおいて、ガラスフリットとして、 $ZnO$ 、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、及びアルカリ土類金属とアルカリ金属の酸化物の少なくともいずれか一方を含有してなるガラスフリットであって、(a) 軟化点が $540 \sim 570^\circ C$ の低軟化点ガラスフリット $20 \sim 80$ 重量%と、(b) 軟化点が $575 \sim 620^\circ C$ の高軟化点ガラスフリット $80 \sim 20$ 重量%とを混合してなる混合ガラスフリットを用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなるセラミック電子部品の外部電極形成用の導電性ペーストであって、

前記ガラスフリットは、 $ZnO$ 、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、及びアルカリ土類金属とアルカリ金属の酸化物の少なくともいずれか一方を含有するホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットからなり、前記ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットは、

(a) 軟化点が $540\sim 570^\circ C$ の低軟化点ガラスフリット $20\sim 80$ 重量%と、

(b) 軟化点が $575\sim 620^\circ C$ の高軟化点ガラスフリット $80\sim 20$ 重量%とを混合してなる混合ガラスフリットからなることを特徴とする導電性ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、導電性ペーストに関し、詳しくは、積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品の外部電極を形成するために用いられる導電性ペーストに関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品（素体）に外部電極（端子電極）を形成する場合、従来は、例えば、 $Ag$ 、 $Ag-Pd$ などの導電粉末 $100$ 重量部と、セラミック電子部品（素体）との接着力を得るために配合されるガラスフリット（例えばホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット） $1\sim 30$ 重量部を含有してなる導電性ペーストを用い、これをセラミック電子部品（素体）に塗布した後、焼成することにより、外部電極を形成している。

【0003】そして、このようにして外部電極が形成される積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品には、外部電極の半田濡れ性などの特性を向上させるために、 $Ni$ メッキと $Sn$ メッキ、あるいは $Ni$ メッキと半田メッキなどの種々のメッキ処理を施すようにしたもの（メッキ品）がある。

【0004】しかし、従来のホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットを用いた導電性ペーストにおいては、通常、軟化点が低い（例えば $500\sim 550^\circ C$ ）ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットが用いられることが多く、セラミック電子部品（メッキ品）の外部電極を形成した場合、メッキ工程において構成成分の一部であるガラスフリットがメッキ液に溶解し、外部電極とセラミック電子部品（素体）との間の接着強度が低下するという問題点がある。

【0005】また、ガラスフリットの軟化点が低いため、外部電極（導電性ペースト）焼成時に外部電極が収縮して、セラミック電子部品（素体）を締め付ける力が強くなり、セラミック電子部品のたわみ強度が低下するという問題点がある。

【0006】さらに、極端な場合には、ガラスフリットが溶出した部分からメッキ液がセラミックの内部に侵入し、セラミック電子部品（例えば積層セラミックコンデンサ）の $Q$ 特性を劣化させるというような問題点がある。

【0007】この発明は、上記問題点を解決するものであり、メッキ液に対する耐性が大きく、特性の劣化を防止することが可能で、信頼性の高い外部電極を形成することが可能な導電性ペーストに関する。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明の導電性ペーストは、導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなるセラミック電子部品の外部電極形成用の導電性ペーストであって、前記ガラスフリットは、 $ZnO$ 、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、及びアルカリ土類金属とアルカリ金属の酸化物の少なくともいずれか一方を含有するホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットからなり、前記ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットは、(a) 軟化点が $540\sim 570^\circ C$ の低軟化点ガラスフリット $20\sim 80$ 重量%と、(b) 軟化点が $575\sim 620^\circ C$ の高軟化点ガラスフリット $80\sim 20$ 重量%とを混合してなる混合ガラスフリットからなることを特徴とする。

【0009】なお、この発明の導電性ペーストにおいて、低軟化点ガラスフリットと高軟化点ガラスフリットとの割合を上記割合に限定したのは、高軟化点ガラスフリットの割合が $20$ 重量%未満の場合には、外部電極の引張り強度及び外部電極が形成されたセラミック電子部品のたわみ強度が不十分になり、また、高軟化点ガラスフリットの割合が $80$ 重量%を越えると、耐熱衝撃性が低下するからである。

【0010】また、この発明の導電性ペーストにおいて、混合ガラスフリットは、導電粉末と混合ガラスフリットの合計量（固形分）に対して $3\sim 10$ 重量%の範囲で添加することが望ましい。これは、ガラスフリットの添加量が導電粉末とガラスフリットの合計量の $3$ 重量%未満になると電極とセラミックとの接着強度が低下し、また、 $10$ 重量%を越えるとメッキ付着性が低下するためである。

【0011】また、この発明の導電性ペーストにおいては、セラミック電子部品（素体）との熱膨張係数を調整するために、 $5$ 重量%程度までの割合で混合ガラスフリットにアルミナ（ $Al_2O_3$ ）を添加してもよい。

## 【0012】

【実施例】以下、この発明の実施例を比較例とともに示して、その特徴とするところをさらに詳しく説明する。

【0013】この実施例においては、表1に示するような組成の低軟化点ガラスフリット（フリット番号I～II）と高軟化点ガラスフリット（フリット番号IV、V）を、表2に示するような割合で混合することにより調製し

た混合ガラスフリットを用いた。

\*【表1】

【0014】

\*

フリット 番号	軟化点の高 低の分類	軟化点 (℃)	構 成 成 分 (重量%)						
			ZnO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I	低軟化点	565	40	10	40	7	—	3	—
II	低軟化点	545	30	15	45	—	10	—	—
III	低軟化点	550	35	15	40	5	5	—	—
IV	高軟化点	590	25	35	22	—	5	13	—
V	高軟化点	595	10	40	25	—	10	10	5

【0015】

【表2】

試料番号	低軟化点フリット		高軟化点フリット		特 性		
	フリット	配合割合	フリット	配合割合	引張り強度	たわみ強度	熱衝撃試験
	番号	(重量%)	番号	(重量%)	(N)	(mm)	(%)
* 1	I	100	—	—	45	4.2	0
2	I	75	IV	25	63	6.5	0
3	I	50	IV	50	65	6.8	0
4	I	25	IV	75	67	7.2	0
* 5	—	—	IV	100	68	7.4	3
6	II	75	IV	25	62	6.2	0
7	II	25	IV	75	67	7.0	0
8	II	25	V	75	66	6.9	0
9	III	50	V	50	85	6.8	0
10	III	75	V	25	63	6.4	0
11	III	25	V	75	69	7.1	0
*12	—	—	V	100	69	7.2	4

【0016】また、この実施例においては、導電粉末としてAg粉末を用い、有機ビヒクルとしてセルロース系樹脂をブチルカルビトールに溶解したものをを用いた。

【0017】そして、Ag粉末（導電粉末）と、上記混合ガラスフリットと、有機ビヒクルとを配合して混練することにより導電性ペーストを調製した。

【0018】なお、この実施例においては、導電性ペースト中のAg粉末と混合ガラスフリットの合計量（固形分）を80重量%とし、Ag粉末とガラスフリットの合計量に対するガラスフリットの割合を6重量%とした。

【0019】上記の導電性ペーストを用いて、積層セラミックコンデンサの外部電極（端子電極）を形成した後、800℃、10分間ピークの条件で焼成した。それから、外部電極上にNiの電解メッキとSnの電解メッキを重ねて施した。

【0020】そして、得られた積層セラミックコンデンサについて、そのたわみ強度及び外部電極の引張り強度

を測定するとともに、熱衝撃試験を行い、その特性を評価した。その結果を表2に示す。

【0021】なお、表2において、試料番号に\*印を付したものはこの発明の範囲外のもの（比較例）であり、その他はこの発明の範囲内の実施例である。

【0022】熱衝撃試験は、温度差（ $\Delta T$ ）300℃の熱衝撃を与えた後の不良品の発生率を示す。

【0023】また、引張り強度及びたわみ強度は、その値が大きいほど特性が良いことを示す。

【0024】表2より、この発明の実施例の導電性ペーストを用いて外部電極を形成した積層セラミックコンデンサを、試料番号1の比較例の積層セラミックコンデンサ（高軟化点ガラスフリットを含まないガラスフリットを用いた導電性ペーストを使用して外部電極を形成した積層セラミックコンデンサ）と比較すると、引張り強度及びたわみ強度のいずれもが向上していることがわかる。

7

【0025】また、この発明の実施例の導電性ペーストを用いて外部電極を形成した積層セラミックコンデンサを、試料番号5及び12の比較例の積層セラミックコンデンサ（高軟化点ガラスフリットのみを含むガラスフリットを用いた導電性ペーストを使用して外部電極を形成した積層セラミックコンデンサ）と比較すると、引張り強度及びたわみ強度に顕著な差は認められないが、比較例（試料番号5及び12）については、熱衝撃試験において不良品が発生しており、実施例の導電性ペーストを用いて外部電極を形成したセラミック電子部品の耐熱衝撃性が向上していることがわかる。

【0026】なお、上記実施例では、混合ガラスフリットとして、表1に示すような低軟化点ガラスフリット及び高軟化点ガラスフリットを、表2に示すような所定の割合で混合したガラスフリットを用いた場合について説明したが、混合ガラスフリットを構成する低軟化点ガラスフリット及び高軟化点ガラスフリットの組成、及び低軟化点ガラスフリット及び高軟化点ガラスフリットの混合割合は、上記実施例に限定されるものではなく、この発明の要旨の範囲内において、任意に変化させることが可能である。

【0027】また、上記実施例では、アルカリ土類金属の酸化物としてCaOを用い、アルカリ金属の酸化物としてLi<sub>2</sub>Oを用いた場合について説明したが、この発明の導電性ペーストにおいては、これらに限らず、他のアルカリ土類金属の酸化物及びアルカリ金属の酸化物を用いることが可能である。

【0028】また、上記実施例では、導電粉末としてAg粉末を用いた場合について説明したが、この発明の導電性ペーストにおいては、導電粉末はAg粉末に限られるものではなく、例えばCu粉末などの他の金属粉末、あるいはAg-Pd粉末のような合金粉末などを導電粉末として用いることが可能である。

【0029】さらに、上記実施例では、この発明の導電性ペーストを用いて積層セラミックコンデンサの外部電

8

極を形成した場合について説明したが、この発明の導電性ペーストは、積層セラミックコンデンサの外部電極のみではなく、セラミック半導体デバイスや正特性サーミスタ装置などの種々のセラミック電子部品の外部電極を形成する場合に使用することが可能である。

【0030】この発明は、さらにその他の点においても上記実施例に限定されるものではなく、有機ビヒクルの種類、あるいは各構成成分（導電粉末、混合ガラスフリット及び有機ビヒクル）の配合割合などに関して、発明の要旨の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【0031】

【発明の効果】上述のように、この発明の導電性ペーストは、ガラスフリットとして、ZnO、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びアルカリ土類金属とアルカリ金属の酸化物の少なくともいずれか一方を含有してなるホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットを用い、そして、このフリットには、

(a) 軟化点が540～570℃の低軟化点ガラスフリット20～80重量%と、(b) 軟化点が575～620℃の高軟化点ガラスフリット80～20重量%とを混合した混合ガラスフリットを用いるようにしているので、メッキ工程における外部電極のメッキ液への溶解を防止し、外部電極及び外部電極を形成したセラミック電子部品の特性の劣化を防止することが可能になる。

【0032】また、軟化点が高いガラスフリットを混合することにより、外部電極（導電性ペースト）焼成時の電極の収縮によるセラミック電子部品（素体）の締め付けが緩和され、たわみ強度を向上させることが可能になる。

【0033】さらに、軟化点の低いガラスフリットを含むため、セラミック電子部品（素体）と外部電極の界面に、熱衝撃に対する緩衝機能を果す反応相が残存し、従来のセラミック電子部品に劣らない高温での耐熱衝撃性を確保することができる。